

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Art Unit	:		Customer No.: 035811
Examiner	:		
Serial No.	:		
Filed	:	Herewith	
Inventors	:	Haruhisa Masuda	Docket No.: 1376-03
	:	Yuji Munesawa	
	:	Koichi Warino	Confirmation No.:
	:	Noriyuki Isobe	
	:	Hideki Fujimura	
	:	Yoshiro Iwata	
	:	Koji Nakamura	
	:	Kozo Tamura	
Title	:	FUEL PIPE JOINT WITH EXCELLENT	
	:	FUEL PERMEATION RESISTANCE	

Dated: October 14, 2003


CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

We submit herewith the certified copy of Japanese Patent Application No. 2002-315020,
filed October 29, 2002, the priority of which is hereby claimed.

Respectfully submitted,


T. Daniel Christenbury
Reg. No. 31,750
Attorney for Applicants

TDC:lh
(215) 656-3381

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 2 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 1 5 0 2 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 1 5 0 2 0]

出 願 人 株式会社クラレ
Applicant(s): 宇部興産株式会社

2 0 0 3 年 1 0 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 1 8 9 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 1024579

【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特
許出願

【提出日】 平成14年10月29日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 F16L 37/12

【発明の名称】 燃料透過耐性に優れた燃料配管用継手

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 増田 晴久

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 宗澤 裕二

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 割野 孝一

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株
式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 礪部 典之

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株
式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 藤村 英樹

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 岩田 善郎

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 中村 孝治

【特許出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【特許出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100087413

【弁理士】

【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9300150

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料透過耐性に優れた燃料配管用継手

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 継手材料が、ジカルボン酸成分の 6 0 ～ 1 0 0 モル％がテレフタル酸であるジカルボン酸成分と、ジアミン成分の 6 0 ～ 1 0 0 モル％が 1，9－ノナンジアミン及び 2－メチル－1，8－オクタンジアミンから選ばれるジアミン成分とからなるポリアミド（ナイロン 9 T）よりなることを特徴とする燃料透過耐性に優れた燃料配管用継手。

【請求項 2】 継手材料が、ジカルボン酸成分の 6 0 ～ 1 0 0 モル％がテレフタル酸であるジカルボン酸成分と、ジアミン成分の 6 0 ～ 1 0 0 モル％が 1，9－ノナンジアミン及び 2－メチル－1，8－オクタンジアミンから選ばれるジアミン成分とからなるポリアミド（ナイロン 9 T）5 0 ～ 9 9 重量部と、他のポリアミド樹脂および／または他の熱可塑性樹脂 1 ～ 5 0 重量部からなるポリアミド樹脂組成物よりなることを特徴とする燃料透過耐性に優れた燃料配管用継手。

【請求項 3】 継手材料が、さらに強化材を含む請求項 1 又は 2 記載の燃料配管用継手。

【請求項 4】 継手材料が、さらに導電性フィラーを含む請求項 1 又は 2 記載の燃料配管用継手。

【請求項 5】 導電性フィラーがアスペクト比 5 0 以上であり、短径が 0.5 nm ～ 1 0 μ m である請求項 4 記載の燃料配管用継手。

【請求項 6】 継手材料が、さらに強化材と導電性フィラーを重量比で 1：3 ～ 3：1 の割合で含む請求項 1 又は 2 記載の燃料配管用継手。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 記載の継手材料により筒状本体部が形成されることを特徴とする燃料配管用クイックコネクター。

【請求項 8】 シール材として O－リングが使用されている請求項 7 記載の燃料配管用クイックコネクター。

【請求項 9】 請求項 7 記載のクイックコネクターが、スピン溶着、振動溶着、レーザー溶着、超音波溶着から選ばれる溶着方法によりポリアミド樹脂チューブと接合されてなる燃料配管部品。

【請求項 1 0】 ポリアミド樹脂チューブがバリア層を含む多層チューブである請求項 9 記載の燃料配管部品。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料の壁面透過量が少なく、高温でも優れた剛性・バリア性を有する燃料配管用継手に関する。特に自動車用に使用される燃料配管用クイックコネクターに関する。

【 0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、自動車用の燃料配管には金属チューブとゴムチューブが組み合わされて使用されていた。しかし、ゴムチューブは自動車用燃料として使用されているガソリン等に対するバリア性が十分でなく、安全上及び環境上好ましくなかった。また、ゴムチューブは重く、しかも金属チューブに連結する場合には金属チューブの端部に外挿し、更に外周をホースバンドで締めて固定する必要があるなど取り扱い性が悪かった。

【 0 0 0 3】

そこで近年では上記ゴムチューブの代わりに樹脂チューブが使用され始めている。この樹脂チューブはガソリンに対するバリア性が優れており、ゴムチューブと比較して軽量となる。また、樹脂チューブと金属チューブを迅速に接合できるコネクターが米国で開発され、取り扱い性に優れたシステムとして採用が進んでいる。このコネクターはクイックコネクターと呼ばれており、金属またはプラスチックの雄型チューブ端部と着脱自由に係合するプラスチックハウジングの雌型タイプクイックコネクターである（例えば、特許文献 1 参照。）。雌型ハウジングの向き合った端部は外周面に形成された複数の軸線的に離間したアゴ部を有し、それらを覆って圧入されたナイロン樹脂またはプラスチックチューブでシステムが接合されている。

また、最近の米国連邦法は自動車燃料の炭化水素蒸散の大幅な減少を指示しており、燃料チューブと接合部を含めた高い透過防止性能が求められるようになって

た。

元来、樹脂製チューブの中でもナイロン 1 1 樹脂またはナイロン 1 2 樹脂製チューブが優れた機械特性と耐薬品性を有することから使用されてきたが、炭化水素透過防止性能を満足しない。したがって、燃料バリア性の良好な樹脂、例えば EVOH、PBT、フッ素樹脂をバリア層として配置した多層チューブの適用が提案されてきた（例えば、特許文献 2 参照。）。

このような高いバリア性能を有するチューブを使用することにより、配管からの透過は将来の炭化水素蒸散上限値を大幅に下回ることが可能になる。しかし、クイックコネクタにはナイロン 1 2 やナイロン 6 6 樹脂が広く使用されており、その材料自体の透過防止性能では、クイックコネクタの肉厚の増大や配置数低減等による蒸散量の抑制が将来の厳しい規制対応に必要とされる可能性がある。また、地球温暖化により、実質的な気温の上昇により、燃料透過量が増大する傾向もある。

このような炭化水素透過防止ニーズに対応するため、Ｏーリングの配置や、スピン溶着などによるシール性の改良が提案されている（例えば、特許文献 3、特許文献 4 参照。）。しかし、クイックコネクタ筒状母材からの透過により、将来の設計に制約を来す可能性がある。

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】

特開平 1 1 - 2 9 4 6 7 6 号公報

【特許文献 2】

特表平 7 - 5 0 7 7 3 9 号公報

【特許文献 3】

特開 2 0 0 0 - 3 1 0 3 8 1 公報

【特許文献 4】

特開 2 0 0 1 - 2 6 3 5 7 0 公報

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記問題点を解決することである。即ち、燃料の壁面透過量

を大幅に低減することができ、高温でも優れた剛性・バリア性を有する燃料配管用継手、特に自動車用に使用される燃料配管用を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、継手材料が、ジカルボン酸成分の60～100モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸成分と、ジアミン成分の60～100モル%が1, 9-ノナンジアミン及び2-メチル-1, 8-オクタンジアミンから選ばれるジアミン成分とからなるポリアミド（ナイロン9T）よりなることを特徴とする燃料透過耐性に優れた燃料配管用継手に関するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明において継手材料に使用されるポリアミドとは、ジカルボン酸成分の60～100モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸成分と、ジアミン成分の60～100モル%が1, 9-ノナンジアミン及び2-メチル-1, 8-オクタンジアミンから選ばれるジアミン成分とからなるポリアミドである（以下ナイロン9Tと略記する場合がある）。

【0008】

ナイロン9Tのジカルボン酸成分としてはテレフタル酸が用いられる。テレフタル酸の使用量は、ジカルボン酸成分全体に対して、60モル%以上であり、好ましくは75モル%以上、より好ましくは90モル%以上である。テレフタル酸成分が60モル%未満の場合には、得られるポリアミドの耐熱性、耐薬品性などの諸物性が低下するため好ましくない。テレフタル酸成分以外の他のジカルボン酸成分としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、3, 3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸などの脂肪族ジカルボン酸；1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-

ナフタレンジカルボン酸、1,4-フェニレンジオキシジ酢酸、1,3-フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、4,4'-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらのうち芳香族ジカルボン酸が好ましく使用される。さらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸を溶融成形が可能な範囲内で用いることもできる。

【0009】

また、ナイロン9Tのジアミン成分としては、1,9-ノナンジアミン及び2-メチル-1,8-オクタンジアミンから選ばれるジアミンが用いられる。その使用量は、ジアミン成分全体に対して、60モル%以上であり、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上である。ジアミン成分として、上記の量の1,9-ノナンジアミン及び2-メチル-1,8-オクタンジアミンから選ばれるジアミンを使用することにより、耐熱性、成形性、耐薬品性、低吸水性、軽量性、力学特性、成型加工性のいずれにも優れるポリアミド樹脂が得られる。

1,9-ノナンジアミン及び2-メチル-1,8-オクタンジアミンのモル比は、好ましくは50:50~95:5、より好ましくは60:40~90:10である。

【0010】

上記以外の他のジアミン成分としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、3-メチル-1,5-ペンタンジアミン、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、5-メチル-1,9-ノナンジアミンなどの脂肪族ジアミン；シクロヘキサレンジアミン、メチルシクロヘキサレンジアミン、イソホロンジアミンなどの脂環式ジアミン；p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、キシレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジア

ミノジフェニルエーテルなどの芳香族ジアミン、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。

【0011】

また、上記ナイロン 9 T は、その分子鎖の末端が末端封止剤により封止されていることが好ましく、末端基の 40% 以上が封止されていることがより好ましく、末端基の 60% 以上が封止されていることがさらに好ましく、末端基の 70% 以上が封止されているのが特に好ましい。

【0012】

末端封止剤としては、ポリアミド末端のアミノ基またはカルボキシル基と反応性を有する単官能性の化合物であれば特に制限はないが、反応性および封止末端の安定性などの点から、モノカルボン酸またはモノアミンが好ましく、取扱いの容易さなどの点から、モノカルボン酸がより好ましい。その他、酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル類、モノアルコール類なども使用できる。

【0013】

末端封止剤として使用されるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソブチル酸などの脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸などの脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸などの芳香族モノカルボン酸、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらの内、反応性、封止末端の安定性、価格などの点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、安息香酸が特に好ましい。

【0014】

末端封止剤として使用されるモノアミンとしては、カルボキシル基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、メチルアミン、エチルアミン

、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミンなどの脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどの脂環式モノアミン；アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミンなどの芳香族モノアミン、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらの内、反応性、沸点、封止末端の安定性および価格などの点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアシルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンが特に好ましい。

【0015】

ナイロン9Tを製造する際に用いられる末端封止剤の使用量は、最終的に得られるポリアミドの極限粘度 $[\eta]$ および末端基の封止率から決定される。具体的な使用量は、用いる末端封止剤の反応性、沸点、反応装置、反応条件などによって変化するが、通常、ジカルボン酸とジアミンの総モル数に対して0.5～10モル%の範囲内で使用される。

【0016】

本発明におけるナイロン9Tは、濃硫酸中30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.4～3.0dl/gの範囲内であり、0.6～2.0dl/gの範囲内のものが好ましく、0.8～1.6dl/gの範囲内のものがより好ましい。

【0017】

また、本発明における継手材料に用いられるポリアミドは、ナイロン9Tの単独重合体であってもよいし、他のポリアミド樹脂またはその他の熱可塑性樹脂との混合物であってもよい。混合物中のナイロン9Tの含有率は、50重量%以上であることが好ましい。

【0018】

他のポリアミド樹脂としては、ポリエチレンアジパミド（ナイロン26）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンアゼパミド（ナイロン69）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンウンデカミド（ナイロン611）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリカ

プロアミド（ナイロン 6）、ポリウンデカンアミド（ナイロン 11）、ポリドデカンアミド（ナイロン 12）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン 6T）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン 6I）、ポリノナメチレンドデカミド（ナイロン 912）、ポリドデカメチレンドデカミド（ナイロン 1212）、ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロン MXD6）、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタラミド（TMHT）、ポリビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロン PACM12）、ポリビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンジメチル PACM12）、ポリウンデカメチレンテレフタラミド（ナイロン 11T）等、またはこれらの共重合体を挙げることができる。

特に、ナイロン 6、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 610、ナイロン 612 またはそれらの共重合物は成形性、接着性改良のために好適に使用される。

【0019】

また、その他の熱可塑性樹脂としては、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）、アイソタクチックポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体（EPR）樹脂、等のポリオレフィン系樹脂、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンイソフタレート（PEI）、ポリエステル共重合体、PET/PEI 共重合体、ポリアリレート（PAR）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、液晶ポリエステル、ポリオキシアルキレンジイミド酸/ポリブチレートテレフタレート共重合体等の芳香族ポリエステルなどのポリエステル系樹脂、ポリアセタール（POM）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリサルフォン（PSF）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）等のポリエーテル系樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル/スチレン共重合体（AS）、メタクリロニトリル/スチレン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、メタクリロニトリル/スチレン/ブタジエン共重合体等のポリニトリル系樹脂、ポリメタクリル酸メチル（PMM

A)、ポリメタクリル酸エチル等のポリメタクリレート系樹脂、酢酸ビニル (EVA)、ポリ塩化ビニリデン (PVDC)、ポリ塩化ビニル (PVC)、塩化ビニル/塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン/メチルアクリレート共重合体等のポリビニル系樹脂、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース等のセルロース系樹脂、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリフッ化ビニル (PVF)、ポリクロロフルオロエチレン (PCTFE)、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体 (ETFE) 等のフッ素系樹脂、ポリカーボネート (PC) 等のカーボネート系樹脂、芳香族ポリイミド (PI) 等のイミド系樹脂などを挙げることができる。

【0020】

本発明の継手材料に用いられるポリアミド樹脂または組成物には、強化材を添加することが好ましい。

強化材としては、ガラス繊維や炭素繊維、ワラストナイトやチタン酸カリウムウイスキー等の繊維状無機材料、アラミド繊維等の有機繊維、モンモリロナイト、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、シリカ、クレイ、カオリン、ガラスパウダー、ガラスビーズ等の無機充填材が用いられる。

繊維状無機材料としては、繊維径が $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.03 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、繊維カット長は $0.5 \sim 10 \text{mm}$ 、好ましくは $0.7 \sim 5 \text{mm}$ である。

特にガラス繊維は補強効果が高く、好適に使用される。ガラス強化することにより、締結部のクリープ耐性が高く変形が発生しなくなり、永続的なシールが可能となる。

【0021】

強化材の使用量は、ポリアミド樹脂または組成物中で、 $5 \sim 65$ 重量%、好ましくは $10 \sim 60$ 重量%、さらに好ましくは $10 \sim 50$ 重量%である。 5 重量%より少ないとポリアミドの機械的強度は充分満足されない。 65 重量%より多ければ、機械的強度は充分満足されるが、成形性や表面状態が悪くなり好ましくない。

【0022】

また、本発明の継手材料に用いられるポリアミド樹脂または組成物には、導電性フィラーを添加することが好ましい。導電化された継手と導電化されたチューブを接合し、電気運搬回路を形成することにより、燃料等の流体の搬送時に発生する静電気の散逸が可能になり、スパークによる部品の破損や爆発防止が可能となる。

【0 0 2 3】

本発明でいう導電性フィラーとは、樹脂に導電性能を付与するために添加されるすべての充填材が包含され、粒状、フレーク状及び繊維状フィラーなどが挙げられる。

【0 0 2 4】

粒状フィラーとしては、カーボンブラック、グラファイト等が好適に使用できる。フレーク状フィラーとしては、アルミフレーク、ニッケルフレーク、ニッケルコートマイカ等が好適に使用できる。また、繊維状フィラーとしては、炭素繊維、炭素被覆セラミック繊維、カーボンウイスキー、カーボンナノチューブ、アルミ繊維や銅繊維や黄銅繊維やステンレス繊維といった金属繊維等が好適に使用できる。これらの中では、カーボンブラックや炭素繊維、カーボンナノチューブが好適に使用できる。

繊維状フィラーの場合、アスペクト比 5 0 以上であり、短径が 0 . 5 n m ~ 1 0 μ m であることが好ましい。

【0 0 2 5】

本発明で使用するこのできるカーボンブラックには、導電性付与に一般的に使用されているカーボンブラックはすべて包含される。好ましいカーボンブラックとしては、アセチレンガスを完全燃焼して得られるアセチレンブラックや、原油を原料にファーネス式不完全燃焼によって製造されるケッチェンブラック、オイルブラック、ナフタリンブラック、サーマルブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、ロールブラック、ディスクブラック等が挙げられるが、これらに限定されないが、アセチレンブラック、ファーネスブラック（ケッチェンブラック）が特に好適に用いられる。

【0 0 2 6】

またカーボンブラックは、その粒子径、表面積、DBP吸油量、灰分などの特性の異なる種々のカーボン粉末が製造されている。本発明で用いることのできるカーボンブラックは、これら特性に特に制限は無いが、良好な鎖状構造を有し、凝集密度の大きいものが好ましい。カーボンブラックの多量配合は耐衝撃性の面で好ましくなく、より少量で優れた電気伝導度を得る意味から、カーボンブラックは平均粒径が500nm以下、特に5～100nm、更には10～70nmが好ましく、また表面積（BET法）は10m²/g以上、更には300m²/g以上、特に500～1500m²/gが好ましく、更にDBP（ジブチルフタレート）吸油量は50ml/100g以上、特に100ml/100g、更に300ml/100g以上が好ましい。またカーボンブラックの灰分は0.5%以下、特に0.3%以下が好ましい。ここでいうDBP吸油量とは、ASTM-D2414に定められた方法で測定した値である。また、カーボンブラックは、揮発分含量が1.0重量%未満のものがより好ましい。

【0027】

これら、導電性フィラーはチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。また溶融混練作業性を向上させるために造粒されたものを用いることも可能である。

【0028】

導電性フィラーの添加量は、用いる導電性フィラーの種類により異なるため、一概に規定はできないが、導電性と流動性、機械的強度などとのバランスの点から、ポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂組成物中に、一般に2～30重量%が好ましく選択される。

またかかる導電性フィラーは、十分な帯電防止性能を得る意味で、それを配合したポリアミド樹脂組成物を溶融押出して得られる成形品の体積抵抗が10⁹Ω・cm以下、特に10⁶Ω・cm以下となる程度の量を配合することが好ましい。但し上記導電性フィラーの配合は強度、流動性の悪化を招きやすい。そのため目標とする導電レベルが得られれば、上記導電性フィラーの配合量はできるだけ少ない方が望ましい。

【0029】

また、本発明の継手材料に用いられるポリアミドには、上記強化材と導電性フィラーを重量比で 1 : 3 ~ 3 : 1 の割合で配合することが好ましい。

さらに、本発明の継手材料に用いられるポリアミドには、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、滑剤、無機質微粒子、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤、可塑剤、衝撃改良剤等を添加してもよい。

【0030】

本発明において使用されるナイロン 9 T は、結晶性ポリアミドを製造する方法として知られている公知のポリアミドの重合方法を用いて製造することができる。製造装置としては、バッチ式反応釜、一槽式ないし多槽式の連続反応装置、管状連続反応装置、一軸型混練押出機、二軸型混練押出機などの混練反応押出機など、公知のポリアミド製造装置を用いることができる。重合方法としては熔融重合、溶液重合や固相重合などの公知の方法を用い、常圧、減圧、加圧操作を繰り返して重合することができる。これらの重合方法は単独で、あるいは適宜、組合せて用いることができる。

【0031】

例えば、末端封止剤および触媒を、最初にジアミン成分およびジカルボン酸成分に一括して添加し、ナイロン塩を製造した後、いったん 280℃ 以下の温度において濃硫酸中 30℃ における極限粘度 $[\eta]$ が 0.1 ~ 0.6 dl/g のプレポリマーとし、さらに固相重合するか、あるいは熔融押出機を用いて重合を行うことにより、容易に本発明のポリアミドを得ることができる。またプレポリマーの極限粘度 $[\eta]$ が 0.1 ~ 0.6 dl/g の範囲内であると、後重合の段階においてカルボキシル基とアミノ基のモルバランスのずれや重合速度の低下が少なく、さらに分子量分布の小さな、各種性能や成形性に優れたポリアミドが得られる。重合の最終段階を固相重合により行う場合、減圧下または不活性ガス流通下に行うのが好ましく、重合温度が 180℃ ~ (得られるポリアミド樹脂の融点 - 10℃) の範囲内であれば、重合速度が大きく、生産性に優れ、着色やゲル化を有効に押さえることができるので好ましい。重合の最終段階を熔融押出機により行う場合、重合温度が 370℃ 以下であるとポリアミドの分解がほとんどなく、劣化の無いポリアミドが得られるので好ましい。

【0032】

上記触媒としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、またはそれらの塩、さらにはそれらのエステル、具体的にはカリウム、ナトリウム、マグネシウム、バナジウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、マンガン、錫、タングステン、ゲルマニウム、チタン、アンチモンなどの金属塩やアンモニウム塩、エチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ヘキシルエステル、イソデシルエステル、オクタデシルエステル、デシルエステル、ステアシルエステル、フェニルエステルなどを挙げることができる。

【0033】

本発明の燃料配管用継手の具体例としては、上記継手材料により筒状本体部が形成されてなる燃料配管用クイックコネクタが挙げられる。

図1には、代表的なクイックコネクタ1の断面を示す。本図に示すクイックコネクタ1は、スチールチューブ2の端部とプラスチックチューブ3の端部を相互結合している。スチールチューブ2の端部から離れた位置にあるフランジ形状部4とコネクタ1のリテーナ5により着脱可能に係合し、Oリング6の列によって燃料を封止する。また、プラスチックチューブ3とコネクタ1の接合部では、コネクタ端部は径方向へ突出した複数のあご部8を有する細長いニップル7を形成している。プラスチックチューブ3の端部はニップル7の外面に密着嵌合し、あご部8との機械的な接合とチューブとニップル間に備えたOリング9により燃料を封止する。

クイックコネクタの製造法としては、筒状本体やリテーナ、Oリング等各パーツを射出成形などで作成した後、所定の場所にアッセンブリーして組み立てる方法挙げられる。

【0034】

上記クイックコネクタは樹脂チューブと係合した形のアッセンブリーに組み立てられ、燃料配管部品として用いられる。

クイックコネクタと樹脂チューブとは、嵌合により機械的に接合してもよいが、スピン溶着、振動溶着、レーザー溶着、超音波溶着等の溶着方法により接合することが好ましい。これにより気密性を向上させることができる。

また、挿入後、オーバーラップする部分に十分締めつけ力をかけられる、厚肉の樹脂チューブや熱収縮チューブ、クリップ等を用い気密性を向上させることもできる。

【0035】

樹脂チューブは、その途中に波形領域を有するものであってもよい。このような波形領域とは、チューブ本体途中の適宜の領域を、波形形状、蛇腹形状、アコーディオン形状、またはコルゲート形状等に形成した領域である。かかる波形の折り目が複数個環状に配設されている領域を有することにより、その領域において環状の一側を圧縮し、他側を外方に伸張することができるので、応力疲労や層間の剥離を伴うことなく容易に任意の角度で曲げることが可能になる。

【0036】

また、樹脂チューブは、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミド層の他にバリア層を含む多層構造をとることが好ましく、PBT、PBN、フッ素樹脂、ナイロン9T、クレーがナノ分散したナイロン、EVOHなどがバリア層を形成する樹脂として使用できる。

また、液体燃料が流動するラインでは導電層が最内層に含まれている構成が静電気による破損防止のため好ましい。

上記樹脂チューブの外周の全部または一部には、石ハネ、他部品との摩耗、耐炎性を考慮してエピクロルヒドリンゴム、NBR、NBRとポリ塩化ビニルの混合物、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、アクリルゴム（ACM）、クロロプレンゴム（CR）、エチレン-プロピレンゴム（EPR）、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、NBRとEPDMの混合物ゴム、塩化ビニル系、オレフィン系、エステル系、アミド系等の熱可塑性エラストマー等から構成されるソリッドまたはスポンジ状の保護部材（プロテクター）を配設することができる。保護部材は既知の手法によりスポンジ状の多孔体としてもよい。多孔体とすることにより、軽量で断熱性に優れた保護部を形成できる。また、材料コストも低減できる。あるいは、ガラス繊維などを添加してその強度を改善してもよい。保護部材の形状は特に限定されないが、通常は、筒状部材または多層チューブを受け入れる凹部を有するブロック状部材である。筒状

部材の場合は、予め作製した筒状部材に多層チューブを後で挿入したり、あるいは多層チューブの上に筒状部材を被覆押出しして両者を密着して作ることができる。両者を接着させるには、保護部材内面あるいは前記凹面に必要に応じ接着剤を塗布し、これに多層チューブを挿入または嵌着し、両者を密着することにより、多層チューブと保護部材の一体化された構造体を形成する。

【0037】

本発明におけるクイックコネクターは、Oリングや溶着等の気密性向上技術と合わせることにより、燃料ガソリン混合燃料等の壁面透過量が少なく、クリープ変形耐性等の特性に優れたものとすることができる。したがって、バリア性に優れた多層チューブと組み合わせて、厳しい燃料放出規制に対して柔軟に対応できる優れた燃料ラインシステムとして有用である。

【0038】

【実施例】

以下に実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

なお、実施例および比較例における分析および物性の測定は次のように行った。

【0039】

[相対粘度]

JIS K6810に準じて、98%の硫酸中、ポリアミド濃度1%、温度25℃の条件下で測定した。

[極限粘度]

濃硫酸中、30℃にて、0.05, 0.1, 0.2, 0.4 g/dlの濃度の試料のインヘレント粘度 (η_{inh}) を測定し、これを濃度0に外挿した値を極限粘度 [η] とした。

$$\eta_{inh} = [\ln(t_1/t_0)] / c$$

〔式中、 η_{inh} は固有粘度 (dl/g) を表し、 t_0 は溶媒の流下時間 (秒) を表し、 t_1 は試料溶液の流下時間 (秒) を表し、 c は溶液中の試料の濃度 (g/dl) を表す。〕

【0040】

[物性評価]

(機械特性)

A S T Mに従い、下記の特性を評価した。

曲げ弾性率 A S T M D-790

アイゾットノッチ付き衝撃強度 A S T M D-256

電気抵抗 A S T M D-257

(燃料透過性)

外径8mm、肉厚2mm、長さ100mmの継手を作成し、その片端を密栓し、内部に F u e l C (イソオクタン/トルエン=50/50体積比) とエタノールを90/10体積比に混合したエタノール/ガソリンを入れ、残りの端部も密栓した。その後、全体の重量を測定し、次いで継手を60℃のオーブンに入れ、重量変化を測定し燃料透過性(透過量とその内に含まれる炭化水素成分の量を(HC量)の両者を示す)を評価した。

【0041】

[実施例及び比較例で用いた材料]

(A) ナイロン9T

(A-1) ナイロン9Tの製造

テレフタル酸32827g(197.6mol)、1,9-ノナンジアミン25326g(160mol)、2-メチル-1,8-オクタンジアミン6331.6g(40mol)、安息香酸586.2g(4.8mol)、次亜リン酸ナトリウム一水和物65g(原料に対して0.1重量%)および蒸留水40リットルをオートクレープに入れ、窒素置換した。

100℃で30分間攪拌し、2時間かけて内部温度を210℃に昇温した。この時、オートクレープ内の圧力は22kg/cm²まで昇圧した。そのまま1時間反応を続けた後230℃に昇温し、その後2時間、230℃に温度を保ち、水蒸気を徐々に抜いて圧力を22kg/cm²に保ちながら反応させた。次に、30分かけて圧力を10kg/cm²まで下げ、更に1時間反応させて、極限粘度[η]が0.25dl/gのプレポリマーを得た。これを、100℃、減圧下で

12時間乾燥し、2mm以下の大きさまで粉碎した。これを230℃、0.1mmHg下にて、10時間固相重合し、融点が301℃、極限粘度 $[\eta]$ が1.21dl/gのナイロン9Tを得た（以下このナイロン樹脂を（A-1）という）。

【0042】

（A-2）ナイロン9Tの製造

（A-1）ナイロン9Tの製造において、1,9-ノナンジアミン25326g（160モル）を22161g（140モル）、2-メチル-1,8-オクタジアミン6331.6g（40モル）を9497.4g（60モル）に変えたほかは、（A-1）ナイロン9Tの製造法と同様の方法で、融点が293℃、極限粘度 $[\eta]$ が1.23dl/gのナイロン9Tを得た（以下このナイロン樹脂を（A-2）という）。

（A-3）ナイロン9T-GF30；A-1にガラスファイバー（日東紡績株式会社製 CS-3J-265S）30重量%混練した。

（A-4）ナイロン9T-GF15/CF15；A-1にガラスファイバー（日東紡績株式会社製 CS-3J-265S）15重量%、カーボンファイバー（三菱化学製 K223SE）15重量%を混練した。

【0043】

（B）ナイロン12樹脂

（B-1）宇部興産(株)製UBESTA3030U（相対粘度2.85）

（B-2）宇部興産(株)製3024GC6（相対粘度2.45、ガラスファイバー30重量%入り）

（C）ナイロン66樹脂

（C-1）宇部興産(株)製2020B（相対粘度2.96）

【0044】

実施例1

ナイロン9T（A-1）を用いてASTM規格に沿ったテストピースを成形し、機械特性を測定した。また、継手を成形し、燃料透過性を測定した。結果を表1に示す。

表1の通り、コネクタに必要な剛性がナイロン12より優れており、物理的に適した継手であり、また、燃料透過試験から燃料バリア性に優れること、特に有害な炭化水素成分のバリア性に優れることが示された。

【0045】

実施例2

ナイロン9T(A-2)を用いてASTM規格に沿ったテストピースを成形し、機械特性を測定した。また、継手を成形し、燃料透過性を測定した。結果を表1に示す。

表1の通り、コネクタに必要な剛性がナイロン12より優れており、物理的に適した継手であり、また、燃料透過試験から燃料バリア性に優れること、特に有害な炭化水素成分のバリア性に優れることが示された。

【0046】

実施例3

ナイロン9T(A-3)を用いてASTM規格に沿ったテストピースを成形し、機械特性を測定した。また、継手を成形し、燃料透過性を測定した。結果を表1に示す。

表1の通り、コネクタに必要な剛性がナイロン12より優れており、物理的に適した継手であり、また、燃料透過試験から燃料バリア性に優れること、特に有害な炭化水素成分のバリア性に優れることが示された。

【0047】

実施例4

ナイロン9T(A-4)を用いてASTM規格に沿ったテストピースを成形し、機械特性を測定した。また、継手を成形し、燃料透過性を測定した。結果を表1に示す。

表1の通り、コネクタに必要な剛性がナイロン12より優れており、物理的に適した継手であり、また、燃料透過試験から燃料バリア性に優れること、特に有害な炭化水素成分のバリア性に優れることが示された。

また、電気抵抗が $10^6 \Omega$ 以下であり、静電気除去性能に優れた継手として、特に液体燃料ラインに好適に使用できる。

【0048】

比較例 1

ナイロン 12 (B-1) で ASTM 規格に沿ったテストピースを成形し、機械特性を測定した。また、継手を成形し、燃料透過性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0049】

比較例 2

ナイロン 12 (B-2) で ASTM 規格に沿ったテストピースを成形し、機械特性を測定した。また、継手を成形し、燃料透過性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0050】

比較例 3

ナイロン 66 (C-1) で ASTM 規格に沿ったテストピースを成形し、機械特性を測定した。また、継手を成形し、燃料透過性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0051】

ナイロン 9T 継ぎ手とナイロン 12 チューブの溶着

溶着実施例

ナイロン 9T (A-1) を用いて外径 8mm、肉厚 2mm、長さ 100mm の継手を成形し、チューブ圧入のため、切削により先端 5mm 前から先端にかけて外径を 8mm から 7mm に円錐状に縮径した。

別にナイロン 12 (B-1) を用いて、内径 7.5mm、外径 10mm のチューブを得た。

得られた継手をチューブに 20mm 圧入し、スピン溶着により接合した。

接合された継ぎ手とチューブを引っ張るとチューブが 50% 伸びた状態でも接着状態を保持し、強固な接着を示し、気密性に優れた接合が可能なことを示した。

【0052】

溶着比較例

継ぎ手をナイロン 6 6 (C - 1) で成形した以外は溶着実施例と同様にスピン溶着品を作成した。

継ぎ手とチューブ接合品を引っ張るとチューブが 5 0 % 伸びるまでに、接合部の剥離が発生し、弱い接着力を示し、気密性確保が困難なことを示した。

【 0 0 5 3 】

【表1】

	樹脂		曲げ弾性率 (Dry) MPa	曲げ弾性率 Wet23% RH65%	耐衝撃性 J/m	燃料透過量 /HC量 (mg/day)	電気抵抗 Ω
	種類	強化材 (配合量)					
実施例1	ナイロン9T A-1		2600	2500	50	1.8/0.1	10^{15}
実施例2	ナイロン9T A-2		2500	2400	48	2.0/0.2	10^{15}
実施例3	ナイロン9T A-3	GF (30%)	8300	8200	100	2.4/0.3	10^{15}
実施例4	ナイロン9T A-4	GF (15%) CF (15%)	10500	10000	123	2.3/0.3	10^6
比較例1	ナイロン12 B-1		1500	1100	70	51.1/31.6	10^{15}
比較例2	ナイロン12 B-2	GF (30%)	5600	4600	200	56.5/33.2	10^{15}
比較例3	ナイロン66 C-1		2700	1400	50	38.2/4.2	10^{15}

GF: ガラスファイバー、CF: カーボンファイバーを示す。

配合量は組成物全体の重量%を示す。

【0054】

【発明の効果】

本発明の継手は、燃料の壁面透過を大幅に防止することができる。また、ポリ
アミドチューブとの溶着接合によりシール性の高い配管システムを構築でき、特
に自動車用に使用される燃料配管用クイックコネクタに好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

代表的なクイックコネクタの断面図を示す。

【符号の説明】

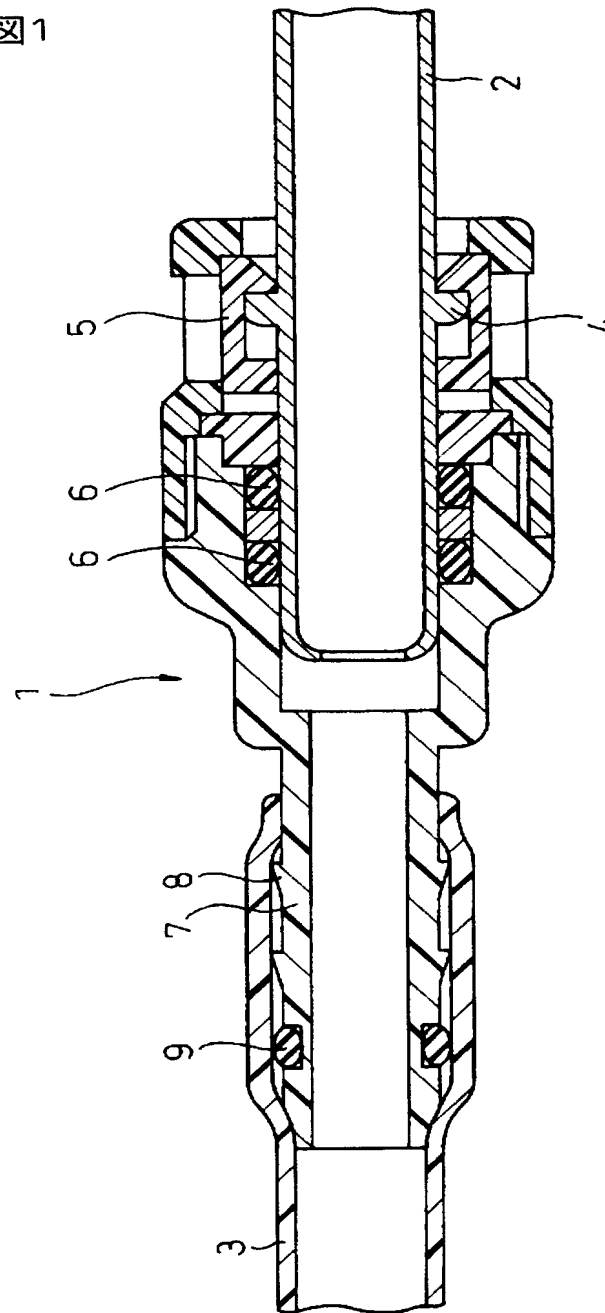
- 1…クイックコネクタ
- 2…スチールチューブ
- 3…プラスチックチューブ
- 4…フランジ形状部
- 5…リテーナ
- 6…Ｏ－リング
- 7…ニップル
- 8…あご部
- 9…Ｏ－リング

【書類名】

図面

【図 1】

図 1



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料の壁面透過量を大幅に低減することができ、高温でも優れた高剛性・バリア性を有する燃料配管用継手、特に自動車用に使用される燃料配管用を提供すること。

【解決手段】 継手材料が、ジカルボン酸成分の60～100モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸成分と、ジアミン成分の60～100モル%が1,9-ノナンジアミン及び2-メチル-1,8-オクタンジアミンから選ばれるノナンジアミンであるジアミン成分とからなるポリアミド（ナイロン9T）よりなる、燃料透過耐性に優れた燃料配管用継手。好ましくは継手材料がさらに強化材及び／又は導電性フィラーを含む。導電性フィラーは好ましくはアスペクト比50以上であり、短径が0.5nm～10μmである。

【選択図】 なし

特 願 2 0 0 2 - 3 1 5 0 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 8 5]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変 更 理 由]

新 規 登 録

住 所

岡 山 県 倉 敷 市 酒 津 1 6 2 1 番 地

氏 名

株 式 会 社 ク ラ レ

特願 2 0 0 2 - 3 1 5 0 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 0 6]

1 . 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

氏 名

宇部興産株式会社